

Compétences : Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse.
Modification de groupe caractéristique.

TP : Synthèse de l'arôme de Jasmin

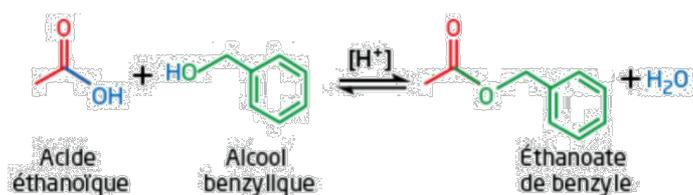
L'histoire des parfums remonte à l'Antiquité : Égyptiens et Grecs brûlent des essences dans un but essentiellement religieux. Le mot parfum signifie d'ailleurs « par la fumée » (per fumum).

Au XIX^e siècle, l'industrialisation marque les débuts de la chimie organique de synthèse, qui révolutionne l'industrie du parfum. L'analyse des constituants des mélanges d'origine naturelle permet de réaliser la synthèse des plus coûteux d'entre eux, avec le meilleur rendement possible, dont le jasmin. Le jasmin présente des fleurs à molécules odorantes mais très fragiles, d'où le coût élevé. En effet, pour obtenir seulement 1 kg d'huile essentielle pure de jasmin, il faut environ 8 millions de bourgeons de jasmin récoltés à la main !

Les esters représentent une famille chimique particulièrement odorante. Ainsi, la synthèse du jasmonate de méthyle présent dans l'essence de jasmin (1962), puis d'un dérivé, l'hédione au parfum doux « fleuri-jasmin » donne aux compositions de parfums un remarquable effet d'amplification. C'est Dior qui le premier dans son parfum « Eau Sauvage » (1966) a utilisé ce parfum synthétisé, puis Chanel dans « N° 19 de Chanel » (1970), Cacharel dans « Anaïs Anaïs » (1979) suivis ensuite de nombreuses copies.

Dans cette expérience, on se propose d'étudier la synthèse de l'éthanoate de benzyle, molécule à l'odeur de jasmin.

Document 1 Équation de la réaction d'estérification Document 2



Espèce	Alcool benzylique	Acide éthanoïque	Ethanoate de benzyle
Sécurité	!	! !	!
Masse molaire (en g. mol ⁻¹)	108,1	60,1	150,2
Densité	1,04	1,05	1,05
Solubilité	Miscible avec l'eau et l'eau salée	Miscible avec l'eau et l'eau salée	Peu miscible à l'eau et insoluble dans l'eau salée

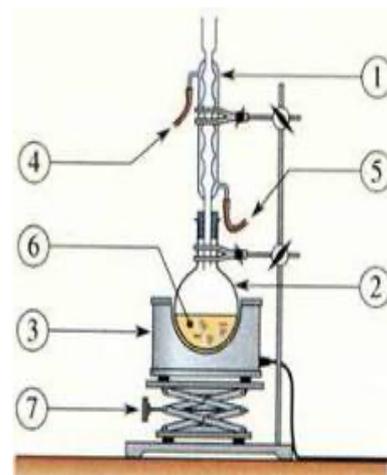
Constante de réaction : K=4

Document 3 Protocole de synthèse

- Dans un ballon bien sec, introduire 5 mL d'alcool benzylique et un volume de 10 mL d'acide éthanoïque
- Ajouter ensuite cinq gouttes d'acide sulfurique concentré et trois grains de pierre ponce dans le ballon.
- Mettre le ballon sur le chauffe-ballon et y ajouter le réfrigérant.

Voir schéma du montage ci-contre

- Chauffer à ébullition douce pendant 25 min. On considère qu'après ce temps l'état d'équilibre est atteint.
- Éteindre et enlever le chauffe-ballon puis attendre que le reflux cesse en plongeant le ballon toujours fixé dans un cristalliseur d'eau froide.
- Prélever un échantillon du milieu réactionnel et le mettre dans un erlenmeyer.



Document 4 Rendement de réaction

Le rendement d'une réaction r correspond au rapport entre la quantité de matière de produit réellement obtenu lors d'une synthèse par la quantité de matière théorique de produit que l'on devrait avoir si la réaction était totale et optimale : $r = \frac{n_{\text{synthétisé}}}{n_{\text{théorique}}}$. Il est compris entre 0 et 1 et peut s'exprimer en pourcentage.

Document 5 État d'équilibre de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est caractérisée par un état d'équilibre qui s'établit au cours du temps. L'évolution vers cet état d'équilibre conduit au plus à la transformation des deux tiers des réactifs. Le rendement d'estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend par contre beaucoup de la classe de l'alcool utilisé.

Ainsi, dans le cas d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire, le rendement maximal de la réaction d'estérification ne dépasse pas 67%. Mais il n'est que de 60% pour un alcool secondaire et seulement 10% pour un alcool tertiaire !

Mettre en œuvre les étapes 1 à 4 du protocole puis répondre aux questions suivantes.

- 1) Compléter la légende du protocole de synthèse et proposer un titre.
- 2) Repérer, dans le protocole, les opérations réalisées qui permettent d'augmenter la vitesse de la réaction.
- 3) Calculer la quantité de matière des réactifs introduits. En déduire la quantité de matière théorique d'éthanoate de benzyle que l'on devrait avoir à l'état final.
- 4) Donner une étape, non réalisée ici, que l'on devrait normalement ajouter pour séparer l'eau, l'acide et l'alcool du produit formé l'ester non miscible à la phase aqueuse
- 5) Ecrire puis calculer à l'instant initial l'expression quotient réactionnel de cette réaction. Conclure.
- 6) Grâce aux documents 4 et 5, calculer la valeur théorique de la quantité d'éthanoate de benzyle qui devrait se former.
- 7) Proposer un ou plusieurs protocoles d'expériences qui pourraient permettre sa mesure réelle.

Document 6 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Éluant : mélange cyclohexane/éthanoate d'éthyle en proportions 3/1

Préparation de la plaque à chromatographie :

- Tracer une ligne fine au crayon à papier à 1 cm du bord inférieur de la plaque.
- Identifier les emplacements des dépôts.

Réaliser les dépôts à l'aide d'un cure-dent avec très très peu de produit.

Vérifier sous la lampe à UV la finesse du dépôt sous forme d'une très petite tache.

Dépôts :

- Echantillon brut de la réaction dans en solution dans 1 mL d'éthanoate d'éthyle
- L'éthanoate de benzyle commercial en solution dans l'éthanoate d'éthyle

Élution sous la hotte:

- Remplir le fond de la cuve avec l'éluant (0,5 cm)
- Placer délicatement la plaque dans la cuve, remettre le couvercle et laisser éluer.
- Sortir la plaque lorsque l'éluant a atteint environ 2 cm du bord supérieur.
- Marquer au crayon à papier le niveau atteint par l'éluant.
- Laisser sécher.

Révélation :

- Placer la plaque sous la lampe UV et repérer les tâches obtenues.

- 8) Réaliser la chromatographie de document 5. Le produit de la réaction est-il pur ? Contient-il l'espèce chimique désirée (l'acétate de benzyle)? Si non, quel peut-être la deuxième espèce chimique. Vérifier si cela est en accord avec votre réponse 5).

